



0450

PATENT
1752-0153P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: TAKEUCHI, Masahiko et al. Conf.:
Appl. No.: 09/996,938 Group: Unassigned
Filed: November 30, 2001 Examiner: Unassigned
For: PHOTO- OR HEAT-CURABLE RESIN
COMPOSITION AND MULTILAYER PRINTED
WIRING BOARD

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

December 21, 2001

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

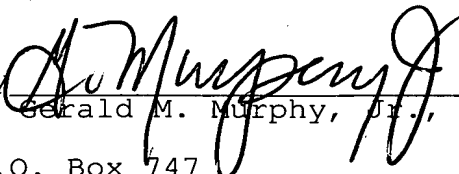
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	365012/2000	November 30, 2000

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

GMM:bmp
1752-0153P

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

Attachment

Birdi, Stewart, Koloski & Bird, LLP
703/205-8000
T. K. Birdi et al.
09/996,938
Filed: 11-30-2001



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年11月30日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-365012

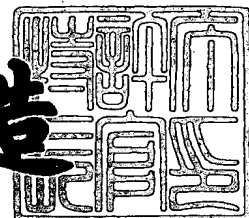
出 願 人
Applicant(s):

新日鐵化学株式会社

2001年11月26日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3102268

【書類名】 特許願
【整理番号】 SP134SA
【提出日】 平成12年11月30日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】 G03F 7/027
G03F 7/004
G03F 7/028
H05K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料開発センター内

【氏名】 竹内 正彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田七丁目21番11号 新日鐵化学株式会社内

【氏名】 川里 浩信

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県木更津市築地1番地 新日鐵化学株式会社電子材料開発センター内

【氏名】 水内 和彦

【特許出願人】

【識別番号】 000006644

【氏名又は名称】 新日鐵化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082739

【弁理士】

【氏名又は名称】 成瀬 勝夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100087343

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 智廣

【選任した代理人】

【識別番号】 100088203

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐野 英一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011970

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9720598

【包括委任状番号】 9712315

【プルーフの要否】 要

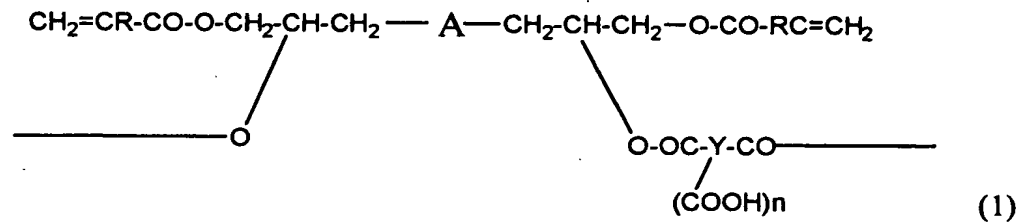
【書類名】 明細書

【発明の名称】 光又は熱硬化性樹脂組成物及びプリント配線基板

【特許請求の範囲】

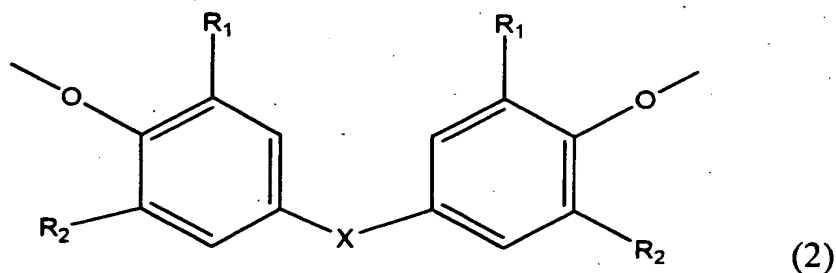
【請求項 1】 下記一般式（1）で表される構成単位

【化 1】



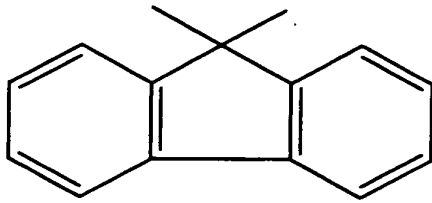
（但し、Rは水素原子又はメチル基を示し、Aは式（2）で表される基を示し、Yは多価カルボン酸又はその酸無水物の残基を示し、nは0～3の整数である）

【化 2】



（但し、R₁及びR₂は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又はハロゲン原子の何れかを示し、Xは-CO-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-、-Si(CH₃)₂-、-CH₂-、-C(CH₃)₂-、-O-、-S-、下記式（3）で表される基又は不存在を示す）

【化 3】



(3)

からなる不飽和化合物（A）100重量部に対して、（メタ）アクリレート又はそれらのオリゴマーから選ばれた少なくとも1種以上のアクリレートのアルキレンオキサイド変性物（B）10～100重量部、エポキシ基を有する化合物（C）0～50重量部及び光重合開始剤又は増感剤（D）0～10重量部を含有することを特徴とする光又は熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 不飽和化合物（A）の少なくとも一部が、式（3）で表されるフルオレン骨格を単位構造中に有する不飽和化合物である請求項1記載の光又は熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 A成分、B成分、C成分及びD成分に加えて、更に他のモノマー及びオリゴマーから選ばれた少なくとも1種の他の不飽和化合物（E）を、A成分100重量部に対して100重量部以下の範囲で配合した請求項1又は2いずれか記載の光又は熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1～3記載のいずれかに記載の光又は熱硬化性樹脂組成物を少なくとも一層の絶縁層として用いてなるプリント配線基板。

【請求項5】 請求項1～3記載のいずれかに記載の光又は熱硬化性樹脂組成物を硬化させてなる樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プリント配線基板の樹脂絶縁材料に適する光又は熱硬化性樹脂組成物及びこの樹脂組成物から形成された樹脂絶縁層を有するプリント配線基板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、電子機器の小型化が進むにつれ、電子素子の高集積化を行うためにプリント配線の多層化が進み、絶縁層と導体層を交互に形成、積層する所謂ビルドアップ工法が多く採用されるようになった。そして、ここで使用される樹脂絶縁材料には高い信頼性が要求されるようになってきている。また、配線板には表面保護や、搭載されるチップを保護するために表面に保護用の絶縁層を設けることも多い。

【0003】

しかしながら、この多層配線基板においては、樹脂絶縁材料の熱膨張係数が半導体素子等の能動部品や容量素子、抵抗器等の受動部品、更には、酸化アルミニウム質焼結体やガラス繊維を織り込んだガラス布にエポキシ樹脂を含浸させて形成されるガラスエポキシ樹脂あるいはシリコンウェハー等の基板との熱膨張係数に対し大きく相違しており、両者の熱膨張係数の相違に起因して大きな熱応力が生じると共に、該熱応力によって半導体素子や容量素子、配線導体等にクラックや割れ等が発生して半導体素子等を正常に作動させることができなくなるという欠点を有していた。

【0004】

ところで、エポキシアクリレートを用いた樹脂組成物をプリント配線板用途に使用する例は古くから知られており、例えば、特開平3-205417号公報、特開平4-355450号公報においてはプリント配線板製造の際のソルダーレジスト用又は無電解メッキレジスト用として使用可能な感光性樹脂組成物が開示されているが、プリント配線板の永久レジストとして使用する場合、冷熱衝撃試験に代表される信頼性試験において十分な効果を発揮することができない。

【0005】

一方、特開平10-161306号公報にはエチレン性不飽和カルボン酸を含む感光性樹脂組成物において、エチレン性不飽和カルボン酸中にエチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレートを50重量%以上含有させることが記載されている。しかし、当該公報に記載された感光性樹脂組成物は主とし

てエッチングレジスト又はメッキレジストとして用いられるもので、最終的には剥離して除去されるものである。したがって、本発明のように剥離させない永久レジストとは使用方法が異なるものであった。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、配線板の樹脂絶縁層形成用の樹脂組成物として、冷熱衝撃試験に代表される基板の信頼性試験において信頼性の優れた硬化膜を与え、ファインパターンに加工し得る光又は熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。更に、本発明は、耐熱性、耐溶剤性に優れ、更には多層プリント配線基板等のプリント配線基板の層間絶縁層として適した樹脂硬化物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

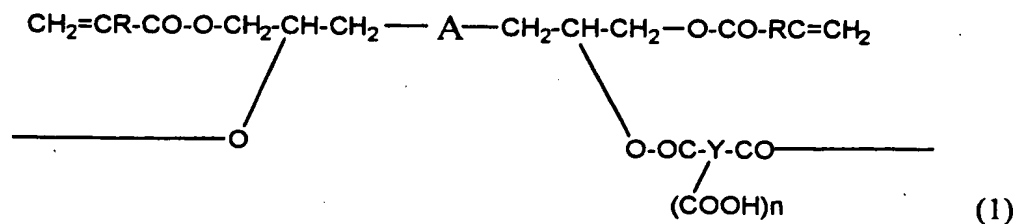
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、基板の信頼性試験において、絶縁破壊の原因となる微細クラックの発生抑止方法を鋭意検討した結果、アクリルモノマー又はアクリルオリゴマーにある特定の構造、すなわちアルキレンオキサイドを有するアクリレートを使用することで、樹脂組成物により形成される樹脂絶縁材料のクラック抑止効果を見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

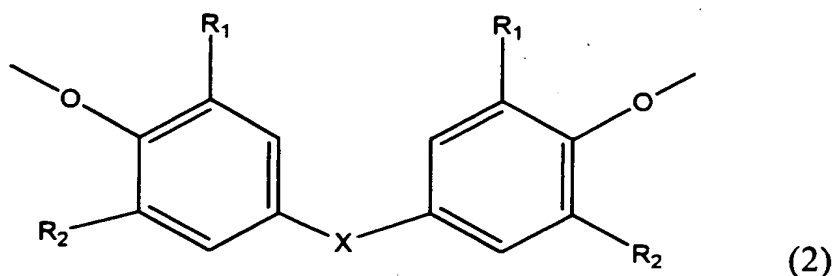
すなわち、本発明は、下記一般式（１）で表される構成単位

【化 4】



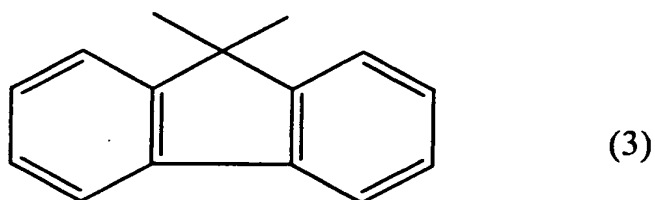
(但し、Rは水素原子又はメチル基を示し、Aは式(2)で表される基を示し、Yは多価カルボン酸又はその酸無水物の残基を示し、nは0～3の整数である)

【化5】



(但し、 R_1 及び R_2 は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又はハロゲン原子の何れかを示し、 X は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、下記式(3)で表される基又は不存在を示す)

【化6】



からなる不飽和化合物(A)100重量部に対して、(メタ)アクリレート又はそれらのオリゴマーから選ばれた少なくとも1種以上のアクリレートのアルキレンオキサイド変性物(B)10～100重量部、エポキシ基を有する化合物(C)0～50重量部及び光重合開始剤又は増感剤(D)0～10重量部を含有する光又は熱硬化性樹脂組成物である。

ここで、不飽和化合物(A)の少なくとも一部が、式(3)で表されるフルオレン骨格を単位構造中に有する不飽和化合物であることが好ましい。また、A成分、及びB成分以外のモノマー及びオリゴマーから選ばれた少なくとも1種の他の不飽和化合物(E)を、A成分100重量部に対して100重量部以下の範囲で配合することも好ましい。

更に、本発明は、前記の光又は熱硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物及

びこれを少なくとも一層の絶縁層として用いてなるプリント配線基板である。

【0009】

一般式(1)で表される構成単位からなる不飽和化合物(A)としては、エチレン性不飽和結合を有する常温液体の化合物が挙げられる。これらの中でも、Xが式(3)で表されるフルオレン骨格を構成単位中に含む不飽和化合物を主成分とするもので、これを80重量%以上含有するものが好ましい。フルオレン骨格を有する不飽和化合物(A)は、例えば、Xが式(3)で表される前記フルオレン環からなる基を中心に含むビスフェノール類を、エポキシ化して、ビスフェノール類のエポキシ化合物とし、これに(メタ)アクリル酸を反応させて(メタ)アクリレート類とし、この(メタ)アクリレート類に多塩基酸の無水物を反応させて得ることができる。一般式(1)で表される構成単位からなる不飽和化合物(A)は、上記構成単位を平均80モル%以上、好ましくは90モル%以上含むことがよく、その他の構成単位としては、ビスフェノール化合物のエポキシ化の際、副生する繰り返し数2以上の多量体等がある。なお、一般式(1)で表される構成単位からなるものは、オリゴマーであっても、モノマーであっても差し支えないが、通常は重合度の異なる混合物であり、構成単位中のA、R、Y、n、 R_1 、 R_2 等は、一分子中又不飽和化合物(A)中で全て同じである必要はなく、定義した範囲内で自由に変化し得る。

【0010】

不飽和化合物(A)の製造方法は、上記製造方法に限定されないが、説明の便宜上、上記製法により製造する方法について、以下に説明する。

ビスフェノール類としては、一般式(2)において、2つのO-がOHとなったものが挙げられる。

【0011】

ここで、Xとして-CO-を含むビスフェノール類の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)ケトン等を挙げることができる。また、Xとして-SO₂-を含むビスフェノール類の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキ

シ-3, 5-ジメチルフェニル) スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) スルホン等を挙げることができる。また、Xとして-C(CF₃)₂-を含むビスフェノール類の具体例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) ヘキサフルオロプロパン等を挙げることができる。またXとして-Si(CH₃)₂-を含むものとしてはビス(4-ヒドロキシフェニル) ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) ジメチルシラン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) ジメチルシラン等を挙げることができる。また、Xとして-CH₂-を含むビスフェノール類の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル) メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) メタン等を挙げることができる。また、Xとして-C(CH₃)₂-を含むビスフェノール類の具体例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) プロパン等を挙げることができる。また、Xとして-O-を含むビスフェノール類の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) エーテル等を挙げることができる。また、Xとして-S-を含むビスフェノール類の具体例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル) スルフィド、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) スルフィド、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル) スルフィド等を挙げることができる。

【0012】

また、Xとして、上記式(3)で表されるフルオレン環を有する基を含むビスフェノール類の具体例としては、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル) フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフ

ェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)フルオレン等を挙げることができる。更に、Xが不存在であるビスフェノール類の具体例としては、4,4'-ビフェノール、3,3'-ビフェノール等を挙げることができる。

【0013】

このようなビスフェノール化合物のエポキシ化は、通常のエポキシ化反応と同様に行うことができる。例えば、ビスフェノール化合物を過剰のエピクロルヒドリンに溶解した後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物の存在下に、50～150℃、好ましくは60～120℃で1～10時間反応させる方法が挙げられる。

【0014】

また、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応は、エポキシ化合物のエポキシ基の1モルに対し(メタ)アクリル酸を通常0.8～1.5モル、好ましくは0.9～1.1モルの範囲で反応させるのがよい。この反応の際、希釈剤として、例えばメチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート等を用いることができる。また、反応を促進させるために、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン等の触媒を用いてもよい。この触媒の使用量は、通常、反応原料混合物に対し0.1～10重量%、好ましくは0.3～5重量%であり、反応温度は60～150℃、好ましくは80～120℃であって、反応時間は5～60時間、好ましくは10～50時間である。

【0015】

また、上記一般式(1)中のYは、2～5個のカルボキシ基を有する多価カルボン酸又はその酸無水物の残基を示し、好ましくは、Yは酸無水物の残基又は酸二無水物の残基を示す。酸無水物の残基を形成し得る多価カルボン酸又はその酸無水物としては、例えばマレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラ

ヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸等又はこれらの酸無水物等の誘導体がある。酸二無水物の残基を形成し得る多価カルボン酸又はその酸無水物としては、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸又はこれらの無水物等の誘導体を挙げるることができる。その他、トリメリット酸等の三塩基酸又はこれらの無水物等の誘導体を使用することもできる。これらはその1種のみを単独で用いることができるほか、2種以上を併用することもできる。また、一般式(1)において、二塩基酸、三塩基酸、四塩基酸、五塩基酸又はこれらの無水物等の誘導体を用いたときは、 n はそれぞれ、0、1、2、3となる。

【0016】

不飽和化合物(A)を得る際の、エポキシ(メタ)アクリレートと多価カルボン酸又はその酸無水物との反応は公知の方法で行なうことができる。また、使用する多価カルボン酸又はその酸無水物については、得られた不飽和化合物(A)の酸価を 10 mg KOH/g 以上にして十分なアルカリ可溶性を発現させるために、好ましくは二塩基酸以上である多価カルボン酸又はその酸無水物若しくはこれらの混合物であるのがよい。

【0017】

上記一般式(1)で表されるエポキシアクリレートは、必ずしも上述したものに限定されるものではなく、また、2種以上の混合物としても使用することができる。

好ましくは、多価カルボン酸の無水物を使用し、一無水物/二無水物のモル比を $0/100 \sim 100/0$ とすることがよい。より好ましくは、無水物としては一無水物と二無水物を併用し、一無水物/二無水物のモル比を $10/90 \sim 90/10$ とすることがよい。更にまた、不飽和化合物(A)、好ましくは一般式(1)で表されるエポキシアクリレートの 0.5 g をN-メチルピロリドン 100 ml に溶解した溶液を 30°C で測定したインヘレント粘度は、 0.1 dl 以上であることがよい。

【0018】

次に、(メタ)アクリレート又はそれらのオリゴマーから選ばれた少なくとも1種以上のアクリレートのアルキレンオキサイド変性物(B)、すなわち(B)成分について説明する。(B)成分としては、(メタ)アクリレートのアルキレンオキサイド変性物の場合と、それら(メタ)アクリレートのオリゴマーのアルキレンオキサイド変性物の場合と、これら両者が含まれる場合とがある。

【0019】

アルキレンオキサイド変性物(B)の原料として使用される(メタ)アクリレート(アクリレート及び/又はメタクリレートを意味する)について例示すると、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、クロロヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するものや、例えばアリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、 γ -ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノ(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、コハク酸(メタ)アクリレート、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メトキシエチル(メタ)アクリレート、シクロデカトリエン(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、イソシアネートエチル(メタ)アクリレート、デカフロロヘプチル(メタ)アクリレート、オクタフロロペンチル(メタ)アクリレート、テトラフロロプロピル(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、ジブromoプロピル(メタ)アクリレート等の脂肪族(メタ)アクリレート類や、例えばシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル

(メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、モルホリン (メタ) アクリレート等の脂環式変性 (メタ) アクリレート類や、例えばフェニキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、フタル酸 (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等の芳香族 (メタ) アクリレート類や、例えばフェノキシ化リン酸 (メタ) アクリレート、リン酸 (メタ) アクリレート、ブトキシ化リン酸 (メタ) アクリレート、オクトキシ化リン酸 (メタ) アクリレート等のリン含有 (メタ) アクリレート類や、例えばスルホン酸ソーダ (メタ) アクリレート等の水溶性 (メタ) アクリレート類等が挙げられる。

【0020】

また、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ヘキサンジオール (メタ) アクリレート、長鎖脂肪族ジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ステアリン酸変性ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、プロピレンジ (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレンジ (メタ) アクリレート、トリグリセロールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ (メタ) アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジ (メタ) アクリレート、アクリル化イソシアヌレート、ビス (アクリロキシネオペンチルグリコール) アジペート、ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、テトラブロモビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールSジ (メタ) アクリレート、ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、フタル酸ジ (メタ) アクリレート、リン酸ジ (メタ) ア

クリレート、亜鉛ジ（メタ）アクリレート等の二官能化合物が挙げられる。

【0021】

更に、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、リン酸トリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（メタクリロキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ウレタントリ（メタ）アクリレート、エステルトリ（メタ）アクリレート、ウレタンヘキサ（メタ）アクリレート、エステルヘキサ（メタ）アクリレート等の三官能以上の化合物が挙げられる。

【0022】

また、本発明のアルキレンオキサイド変性物（B）の原料となる（メタ）アクリレートオリゴマーは、上記した（メタ）アクリレートのオリゴマーが挙げられる。

そして、これらの単官能、二官能及び三官能以上の（メタ）アクリレート又はこれらのオリゴマーについては、その1種のみを単独で利用できることは勿論、2種以上を併用して使用することもできる。

【0023】

次に、エポキシ基を有する化合物（C）、すなわち（C）成分について説明する。（C）成分は、密着性の向上、耐アルカリ性の向上等を目的として用いられるものである。このような目的で使用される（C）成分としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノール

S型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂、フェニルグリシジルエーテル、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基を少なくとも1個有する化合物等が挙げられる。

(C)成分と共にエポキシ硬化剤を使用することもできるが、(A)成分のようなカルボキシル基を有する化合物が存在すれば、硬化剤は使用しなくてもよい。

【0024】

本発明の熱及び光硬化性樹脂組成物は、樹脂又は樹脂形成成分（以下、両者を併せて樹脂成分ともいう）として上記(A)成分、(B)成分、(C)成分（硬化剤を使用するときは、それを含む）の他に、その他の光重合性のモノマー及びオリゴマーから選ばれた少なくとも1種の他の不飽和化合物(E)（以下、(E)成分ともいう）を樹脂成分として含みうる。かかる(E)成分としては、不飽和基1以上を有する各種ビニルモノマー、例えば(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリレート、スチレンや各種オリゴマー、例えば炭化水素樹脂等が挙げられる。

特に、本発明の樹脂組成物として、アルカリ可溶性に加えて優れた光硬化性、すなわち高感度化が要求される場合には、重合可能な二重結合を1分子中に2つ（二官能）以上、より好ましくは3つ（三官能）以上有するオリゴマー又はモノマーを配合することが好ましい。

上記のオリゴマーやモノマーの配合割合は、優れた光硬化性が要求される場合には、一般に、3官能以上の多官能アクリレート等の配合が少ないと十分に光硬化が進まず、露光部分が溶出する場合が発生し、また、多すぎると未露光部分でも現像できなくなる場合が発生し、重合度や酸無水物の構造によってはタックフリー性が失われる虞が生じる。

【0025】

樹脂成分中の(A)成分100重量部に対する(B)成分、(C)成分及び(E)成分の割合は、(B)成分10～100重量部、(C)成分0～50重量部

及び (E) 成分 0 ~ 1 0 0 重量部であるが、好ましくは、(B) 成分 2 0 ~ 7 0 重量部、(C) 成分 1 0 ~ 4 0 重量部及び (E) 成分 0 ~ 4 0 重量部である。

また、樹脂成分中の (A) 成分の割合は 3 0 ~ 8 0 重量%、(B) 成分の割合は 1 0 ~ 4 0 重量%、(C) 成分の割合は 5 ~ 5 0 重量%程度がよい。

【 0 0 2 6 】

更に、本発明で使用する光重合開始剤若しくは増感剤 (D)、すなわち (D) 成分は、(A) 成分、(B) 及び (E) 成分として使用される不飽和化合物の光重合開始剤として用いられるものである。このような目的で使用される (D) 成分としては、公知の光重合開始剤、例えばミヒラーズケトン等のラジカル発生型のものや、トリアリールスルフォニウム塩、ジアリールヨウドニウム塩等のカチオン発生型等の光重合開始剤を配合することができ、これらは単独でもよいし、また、2 種類以上を併用することもできる。なお、(C) 成分は熱重合可能な樹脂組成物である場合は、必ずしも必要ではないが、感光、現像等によりパターンを形成させる場合は、重要である。

【 0 0 2 7 】

また、このような光重合開始剤を配合する場合には、例えば N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等のような公知の光増感剤と組み合わせて用いることができ、その際にこれらの光増感剤は単独用いることができるほか、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。

この光重合開始剤又は増感剤の合計の使用量は、(A) 成分 1 0 0 重量部に対して 0 ~ 1 0 重量部であるが、好ましくは 0. 0 1 ~ 1 0 重量部、より好ましくは 1 ~ 5 重量部の範囲で配合するのがよい。また、前記樹脂又は樹脂成分 1 0 0 重量部に対しては、合計で 0. 1 ~ 1 0 重量部、好ましくは 1 ~ 5 重量部の範囲で配合するのがよい。1 0 重量部を超えると吸光割合が大きくなり、光が下部まで浸透しなくなるおそれがある。

【 0 0 2 8 】

また、本発明の光又は熱硬化樹脂組成物には、上記の必須成分と共に必要に応じて、エポキシ樹脂硬化促進剤、重合禁止剤、可塑剤、レベリング剤、消泡剤等

の添加剤を配合することができる。エポキシ樹脂硬化促進剤としては、例えばアミン化合物類、イミダゾール化合物、カルボン酸類、フェノール類、第4級アンモニウム塩類又はメチロール基含有化合物類等が挙げられる。熱重合禁止剤としては、例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等が挙げられる。可塑剤としては、例えばジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクレジル等が挙げられる。消泡剤、レベリング剤としては、例えばシリコン系、フッ素系、アクリル系の化合物等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

更に、本発明の光又は熱硬化樹脂組成物には、必要に応じて溶剤を配合してその粘度を調整することもできる。溶剤としては、上記マトリックス樹脂成分を溶解し、かつ、マトリックス樹脂成分の樹脂及び添加剤と反応しないものである必要があり、これらの条件を満たせば特に制限されるものではない。

本発明の光又は熱硬化樹脂組成物は、溶媒を除いた樹脂成分が99～80重量%、開始剤、その他の添加剤が0.1～20重量%の範囲がよく、溶媒は所望の粘度となるように配合される。

【 0 0 3 0 】

更に、本発明の光又は熱硬化樹脂組成物は、ドライフィルムのような形として使用することも可能である。本発明の光又は熱硬化樹脂組成物は、露光、現像が可能であるので、微細パターンを形成することが必要な絶縁材、接着剤等としても使用可能である。特に、配線板用の絶縁層材料として有用である。硬化物は信頼性の高い硬化膜を与えるので、保護膜、絶縁層として有用である。

【 0 0 3 1 】

本発明の光又は熱硬化樹脂組成物を配線基板用の絶縁層材料として用いる場合、硬化樹脂層表面への導体層形成法は特に限定されないが、例えば樹脂組成物をスピコート、カーテンコート等基板上に塗布し、乾燥、露光、現像により、回路を形成したのち、熱硬化する。硬化樹脂層表面は、必要ならバフによる平坦化処理を行い、次いで、公知のドライメッキプロセスを適用することができる。次いで、公知の電解銅メッキを施し、導体層を形成する。さらに、導体層の上に樹

脂組成物を塗布、回路形成、熱硬化後に導体層の形成を繰り返すことにより、多層配線板とすることができる。そして、導体層が露出されたものである場合には更に樹脂組成物を保護膜とすることもできる。本発明のプリント配線基板は、このようにして多層配線基板とすることができるが、この場合、少なくとも1層の硬化樹脂層を形成する樹脂組成物に本発明の光又は熱硬化樹脂組成物を用いることが必要であり、硬化樹脂層が多層となる場合にはその多くに本発明の光又は熱硬化樹脂組成物を用いることで、より信頼性の高い多層プリント配線基板とすることができる。

また、本発明の光又は熱硬化性樹脂組成物は配線板表面の保護膜、配線板に搭載されるチップ等の保護用の絶縁樹脂層としても使用される。

【0032】

【実施例】

〔樹脂組成物1の調製〕

一般式(2)において、Xが式(3)で表されるフルオレン基であり、 R_1 、 R_2 がHであり、一般式(1)におけるYがテトラヒドロフタル酸とビフェニルテトラカルボン酸(BPDA)の残基であり、nが0となる割合と2となる割合が1:1であるオリゴマー樹脂(A1)を、不飽和化合物(A)として使用し、下記に示す添加物を表1の配合割合で室温で混合、分散させ、樹脂固形分約50重量%及び23℃での粘度約200c.p.の実施例1~3の光又は熱硬化性樹脂組成物を得た。

【0033】

〔樹脂組成物2の調製〕

一般式(2)において、Xが $-CH_2-$ であり、一般式(1)における R_1 、 R_2 がHであり、Yがテトラヒドロフタル酸とビフェニルテトラカルボン酸(BPDA)の残基であり、nが0となる割合と2となる割合が1:1であるオリゴマー樹脂(A2)を、不飽和化合物(A)として使用し、下記に示す添加物を表1の配合割合で室温で混合、分散させ、樹脂固形分約50重量%及び23℃での粘度約200c.p.の実施例4の光又は熱硬化性樹脂組成物を得た。

また、比較のため、上記例で得られた不飽和化合物(A1)又は(A2)を使

用し、実施例 1 ～ 4 と同様にして比較例 1 ～ 3 の光又は熱硬化性樹脂組成物を得た。

【 0 0 3 4 】

〔配合成分と略号〕

- A1 前掲
- A2 前掲
- B1 トリメチロールプロパントリアクリレートエチレンオキサート 6 モル付加物(東亜合成社製アロニックスM-360)
- B2 トリメチロールプロパントリアクリレートエチレンオキサート 3 モル付加物(東亜合成社製アロニックスM-350)
- B3 トリメチロールプロパントリアクリレートプロピレンオキサート 6 モル付加物(東亜合成社製アロニックスM-320)
- C1 テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂(油化シェル社製エピコートYX-4000)
- D1 増感剤(ミヒラーケトン)
- D2 光重合開始剤(チバガイギー社製イルガキュアー651)
- E1 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬社製KAYARAD DPHA)
- E2 トリメチロールプロパントリアクリレート(日本化薬社製KAYARAD TMTPA)
- S1 溶媒(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)

【 0 0 3 5 】

表 1 に光又は熱硬化性樹脂組成物中の各成分の配合割合を示すが、D1の配合量は 0. 0 8 g と、D2の配合量は 2 g と、S1の配合量は 1 0 0 g と各実施例及び比較例において一定にしたため、表 1 中にはこれらの配合量は記載していない。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

	A 成分	B 成分	C 成分	E 成分
実施例 1	A1 60g	B1 26 g	C1 12 g	
実施例 2	A1 60g	B2 26 g	C1 12 g	
実施例 3	A1 60g	B3 26 g	C1 12 g	
実施例 4	A2 60g	B1 26 g	C1 12 g	
比較例 1	A1 60g	—	C1 12 g	E1 26 g
比較例 2	A1 60g	—	C1 12 g	E2 26 g
比較例 3	A2 60g	—	C1 12 g	E1 26 g

【0037】

評価基板調製条件を次に示す。

市販の両面銅張りFR-4基板（日立化成工業株式会社製MCL-E-67、銅配線厚み18 μ m）を用い、ダンベル形状のパターンが1350 \times 4個描かれた評価用パターンを作成し、株式会社荏原電産ネオブラウンプロセスにより銅表面を粗化し、評価基板を得た。

【0038】

評価基板上に上記実施例及び比較例で得た光又は熱硬化性樹脂組成物をスピコート法で20 μ 厚に塗布した。次いで、110℃で10分間乾燥したのち、500Wの高圧水銀ランプを用いて200mj/cm²（i-線）となるように露光して光硬化させ、これを新日鐵化学株式会社製現像液V-2590Dを用いて現像したのち、空気雰囲気下に180℃、90分の条件でポストキュアして硬化させ、硬化膜を得た。

【0039】

[信頼性評価法]

以下の条件で、冷熱衝撃試験を実施し信頼性を評価した。

上記条件で作成した評価用基板を用い、タバイ・エスパック株式会社製熱衝撃試験機TSB-1Lを用い、-65℃～125℃（さらし時間各5分）250サイクルの液相浸漬試験を行い、各基板上に発生したクラック発生率を比較した。

信頼性 = $[1 - (\text{クラック発生数} / \text{全パターン数})] \times 100 (\%)$

【0040】

〔解像度評価法〕

膜厚 20 μ で回路形成可能な最小ライン／スペース線幅として、評価した。

〔耐熱性評価法〕

公知の動的粘弾性法を用いてガラス転移温度（T_g点）を測定した。

実施例及び比較例の評価結果を表2に示す。

【0041】

【表2】

項目	信頼性	解像度	T _g 点
単位	%	μ m	℃
実施例1	100	20	200
実施例2	95	20	200
実施例3	95	20	200
実施例4	100	20	200
比較例1	0	20	220
比較例2	0	20	220
比較例3	0	20	220

【0042】

上記実施例1～4及び比較例1～3の結果から明らかなように、アルキレンオキサイド変性物（B）を使用した場合、耐クラック性に優れる。また、高ガラス転移温度（T_g）、高解像度を併せ持つ優れた熱又は光硬化性樹脂組成物が得られる。

【0043】

【発明の効果】

本発明の熱又は光硬化性樹脂組成物は、クラックの発生の少ない信頼性の高い樹脂硬化物を与える。また、使用する樹脂を選択すると、高いガラス転移温度による耐熱性、微細加工性を有するものとなり、特にビルドアップ工法による半導体素子等の電子部品の周辺材料、例えば多層プリント配線基板、WL-CSP等の絶縁層を形成するための樹脂組成物として有用である。

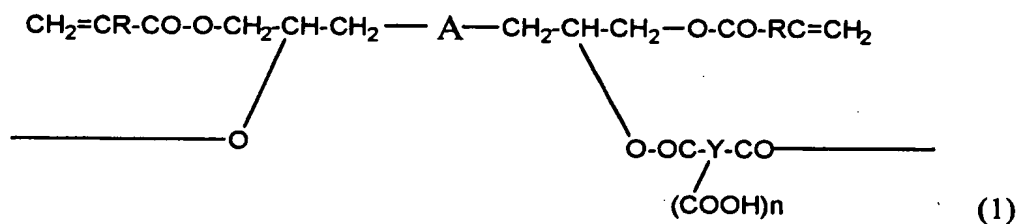
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性、耐溶剤性に優れ、冷熱衝撃試験等の信頼性試験において優れた硬化膜を与え、プリント配線基板用の絶縁層材として優れる樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記一般式（１）で表される構成単位

【化 1】



（但し、Rは水素原子又はメチル基を示し、Aはピフェノール又は9,9-フルオレンビスフェノール等のビスフェノール類から生じる基を示し、Yは多価カルボン酸又はその酸無水物の残基を示し、nは0～3の整数である）からなる不飽和化合物（A）100重量部に対して、（メタ）アクリレート又はそれらのオリゴマーのアルキレンオキサイド変性物（B）10～100重量部、エポキシ基を有する化合物（C）0～50重量部及び光重合開始剤又は増感剤（D）0～10重量部を含有する光又は熱硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006644]

1. 変更年月日 1999年 8月17日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都品川区西五反田七丁目21番11号

氏 名 新日鐵化学株式会社